

# Über die Lumineszenz und Absorption von ZnO - Kristallen

Inauguraldissertation  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von  
**Bernhard Andreß**  
aus Darmstadt

1961

---

Würzburg  
Springer-Verlag Heidelberg 1962

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 11. 1961

Dekan:

Universitätsprofessor Dr. H. Volz

1. Berichterstatter:

Universitätsprofessor Dr. E. Mollwo

2. Berichterstatter:

Universitätsprofessor Dr. R. Fleischmann



Aus dem Institut für Angewandte Physik, Erlangen

## Über die Lumineszenz und Absorption von ZnO-Kristallen

Von

BERNHARD ANDRESS

Mit 12 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. Juni 1962)

Im langwelligen ultravioletten und grünen Spektralbereich wird die spektrale Verteilung und die Polarisation der Lumineszenzstrahlung synthetischer ZnO-Kristalle mit verschiedenen Zusätzen, bei Anregung mit Elektronen, in Abhängigkeit von der Temperatur und der Leitfähigkeit untersucht. Messungen der Absorptionskonstanten für polarisiertes Licht ergänzen die Emissionsmessungen. Für die ultraviolette und die grüne Lumineszenzbande wird außerdem die Lumineszenzausbeute bei Kristallen verschiedener Dotierung bestimmt und mit bekannten Modellvorstellungen verglichen.

Ferner wird nach einer einfachen Interferenzmethode der Unterschied der Brechungsindizes von ZnO-Kristallen für die Polarisationsrichtungen senkrecht und parallel zur  $c$ -Achse bestimmt.

### A. Einleitung

Wird Zinkoxyd mit kurzwelligem Licht oder Elektronen bestrahlt, so luminesziert es im grünen und ultravioletten Spektralbereich. Diese Erscheinungen sind schon vielfach untersucht worden<sup>1</sup>. Im allgemeinen wurde eine breite grüne Bande und eine meist weniger intensive Bande unmittelbar vor der Kante der ultravioletten Eigenabsorption (Kantenlumineszenz oder UV-Bande) gefunden. Bei Präparation des ZnO mit bestimmten Zusätzen wurden ferner im gelben und roten Spektralbereich liegende Banden beobachtet<sup>1-3</sup>. Auch die Eigenabsorption des ZnO ist schon mehrfach untersucht worden<sup>1,11,12</sup>. Diese Untersuchungen sind jedoch bisher fast ausschließlich an polykristallinen Proben gemacht worden, wobei über die Verunreinigungen des ZnO meist keine quantitativen Angaben gemacht werden konnten.

Die Verwendung von Einkristallen dagegen ermöglicht Abhängigkeiten der Lumineszenz und Absorption von der Kristallorientierung zu klären<sup>4</sup>. Außerdem kann an ZnO-Kristallen, da sich diese mit definierten

<sup>1</sup> HEILAND, G., E. MOLLWO and F. STÖCKMANN: Electronic Processes in Zinc Oxide, In F. Seitz und D. Turnbull, Solid State Physics, Vol. 8. New York: Academic Press Inc. 1959.

<sup>2</sup> STÄRK, K.: Erlanger Diplomarbeit 1961.

<sup>3</sup> OSIKO, V. V.: Optics and spectroscopy **7**, 454 (1959).

<sup>4</sup> ANDRESS, B., u. E. MOLLWO: Naturwissenschaften **46**, 623 (1959).

Zusätzen von Fremdatomen züchten lassen<sup>5</sup>, auch der Einfluß der Dotierung auf die spektrale Verteilung und die Ausbeute der Lumineszenz untersucht werden. Diese beiden Fragen sollen im Folgenden experimentell untersucht werden.

### B. Versuchsanordnung

Die verwendeten ZnO-Kristalle waren nach einer bei BOGNER und MOLLWO<sup>5</sup> beschriebenen Methode gezüchtet, hatten die Form hexagonaler Prismen (Bleistifte) und waren 4–6 mm lang bei 0,2–0,8 mm Durchmesser. Die Kristalle wurden vor dem Einbau in verdünnter Salzsäure geätzt.

Die Lumineszenz wurde durch Elektronenbeschuß angeregt. Hierfür wurde eine Fernfocuskathode nach STEIGERWALD<sup>6</sup> verwendet. Dieses Strahlsystem ergab bei Beschleunigungsspannungen von 7–10 kV und den meist angewandten Strahlströmen von 1–100  $\mu$ A einen Brennfleck von etwa 0,5 mm Durchmesser. Das Elektronenstrahlsystem wurde von unten in ein Vakuumgefäß aus Messing eingesetzt (Fig. 1). Als Anode diente eine Blende und das auf Erdpotential liegende Vakuumgefäß selbst. Von oben wurde in das Gefäß ein Kühltopf eingesetzt, an dem der zu untersuchende Kristall befestigt war. Er war ferner durch zwei an Neusilberrohren aufgehängte Kühlmäntel gegen Wärmestrahlung geschützt und konnte auf 90° K abgekühlt werden. Eine am Kristallhalter eingebaute Heizwendel ermöglichte außerdem Temperaturen zwischen 90 und 500° K einzustellen. Um einen guten Wärmekontakt herzustellen, wurden die Kristalle in kleinen Platinblechschälchen in Silber eingeschmolzen. Diese wurden dann großflächig am inneren Kühlgefäß befestigt. Das Löten von ZnO-Kristallen mit Silber (Silber wird nicht in das ZnO-Kristallgitter eingebaut<sup>5</sup>), hat sich bereits früher bewährt<sup>7</sup>.

Der vertikale Elektronenstrahl wurde durch einen von außen am Vakuumgefäß angebrachten Elektromagnet (B-Feld horizontal, senkrecht zur optischen Strahlrichtung) in die Horizontale gebogen, so daß er den Kristall auf der dem Spektrographeneingangsspalt zugekehrten Seite traf. Ferner war noch ein zweiter kleiner Elektromagnet mit dem B-Feld in optischer Strahlrichtung angebracht. Durch Verändern des Stromes beider Magnete konnte der Brennfleck genau auf die gewünschte Kristallstelle eingestellt werden. Das Lumineszenzlicht trat durch ein Quarzfenster in horizontaler Richtung aus.

Bei Absorptionsmessungen, welche mit der gleichen Apparatur erfolgten, wurde am inneren Kühlgefäß eine Schwalbenschwanzführung

<sup>5</sup> BOGNER, G., and E. MOLLWO: J. Phys. Chem. Solids **6**, 136 (1958).

<sup>6</sup> STEIGERWALD, K. H.: Optik **5**, 469 (1949).

<sup>7</sup> ANDRESS, B.: Erlanger Diplomarbeit 1957.

angebracht, in der sich ein Schlitten mit zwei gleichen Rasierklingenspalten zwischen Anschlägen verschieben ließ. Auf den einen war der Kristall geklemmt. Das Verschieben des Schlittens im Vakuum erfolgte

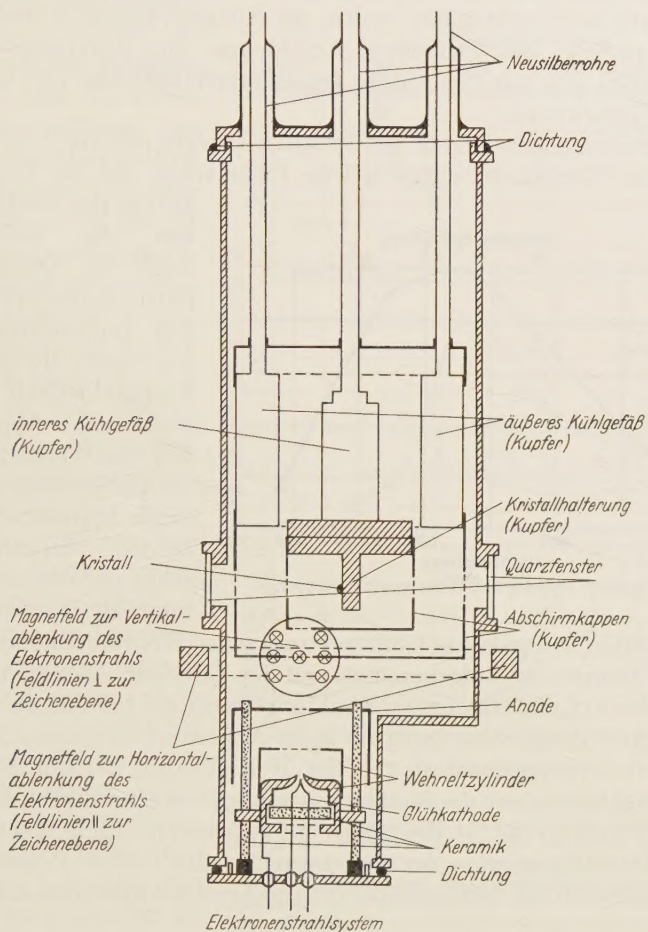


Fig. 1. Vakuumgefäß mit Kühleinsatz und Elektronenstrahlsystem

mit einem in einem Federkörper gelagerten Hebel. Durch ein zweites Quarzfenster wurde eine Glühlampe (12 V, 9 A) über ein Farbfilter Schott UG2 und ein Polarisationsfilter auf den Kristall bzw. Leerspalt abgebildet.

Die spektrale Zerlegung des Lumineszenzlichtes oder der nicht absorbierten Strahlung erfolgte mit einem Quarzspektrograph Zeiss Q 24. Zur elektrischen Registrierung der Spektren wurde ein Multiplier-Adapter

(mit DuMont Type 6291) und zur Anpassung an einen Philips-Kompensationsschreiber ein als Kathodenfolger geschalteter Gleichstromverstärker mit Tiefpaß, selbst gebaut. Der Multiplier-Adapter konnte leicht gegen eine Photoplattenkassette ausgetauscht werden. Die spektrale Spaltbreite des abtastenden Spaltes im Adapter betrug in der Regel etwa  $8 \cdot 10^{-3}$  eV. Bei konstanten Abbildungs- und Anregungsverhältnissen ließen sich mit der Anlage Intensitätsverhältnisse von maximal  $1:3 \cdot 10^4$  registrieren.

Die Wellenlängeneichung der Spektren erfolgte mit am Adapter angebrachten Kontakten, durch welche Eichmarken auf die Registrier-

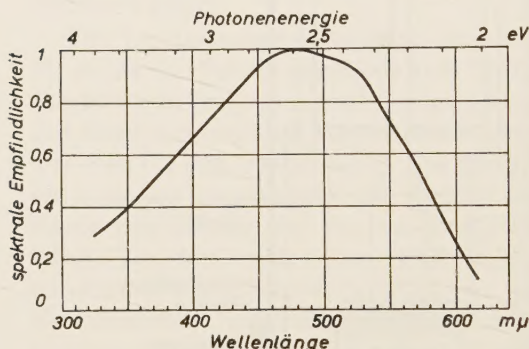


Fig. 2. Spektrale Empfindlichkeit der gesamten Apparatur

kurven geschrieben wurden, die nach der Lage von Quecksilberlinien einjustiert waren. Für Intensitätsmessungen wurde die spektrale Empfindlichkeit  $\beta$  der gesamten Apparatur, d.h. das Verhältnis aus Multiplierstrom und der in die Apparatur eintretenden Strahlungsleistung pro Wellenlängenintervall, ermittelt

(Fig. 2). Hierfür wurde das Glühspektrum einer Wolframbandlampe bekannter Temperatur aufgenommen und der Quotient aus registriertem Multiplierstrom und errechneter Strahlungsdichte der Lampe, die bei konstanten Aufnahmebedingungen der in die Apparatur eintretenden Strahlungsleistung proportional ist, gebildet. Multiplikation des Multiplierstromes mit  $1/\beta$  liefert dann die Strahlungsleistung pro  $d\lambda$  in willkürlichen Einheiten. Ferner wurde für Messungen mit polarisiertem Licht das Verhältnis der Durchlässigkeiten der Apparatur für die beiden Polarisationsrichtungen ermittelt, und damit die entsprechenden Aufnahmen korrigiert.

## C. Ergebnisse

### 1. Die Kantenlumineszenz

a) **Die Polarisation der Kantenlumineszenz**<sup>4</sup>. In den drei Teilbildern der Fig. 3 ist für Emissionslicht, welches senkrecht oder parallel zur  $c$ -Achse des Kristalls polarisiert ist, bei drei Temperaturen, die relative Intensitätsverteilung im Gebiet der Kantenlumineszenz, bei jeweils konstanter Anregung, wiedergegeben. Man sieht hier:

1. Das Lumineszenzlicht der UV-Bande ist in Richtung parallel und senkrecht zur  $c$ -Achse des Kristalls linear polarisiert, und zwar zeigt sich

für beide Polarisationsrichtungen ein in der Gestalt gleiches Bandensystem. Dabei sind die Bandensysteme und damit deren Hauptmaxima um den Energiebetrag  $\varepsilon$  gegeneinander verschoben.  $\mathcal{E}\parallel c$  liegt um  $\varepsilon$  kurzwelliger\*. Diese Energiedifferenz  $\varepsilon$  bleibt bei Temperaturen zwischen 90 und 468° K, neben der Verschiebung der Bandennachlangen Wellen bei höheren Temperaturen, bestehen. Sie ist leicht temperaturabhängig.  $\varepsilon$  nimmt mit steigender Temperatur ab und zwar von  $35 - 32 \cdot 10^{-3}$  eV bei 90° K bis zu  $27 - 24 \times 10^{-3}$  eV bei 468° K.

2. Das Verhältnis der Strahlungsleistungen (bei gleicher Anregung) in den Bandenmaxima für die beiden Polarisationsrichtungen hängt von der Temperatur ab. Die kurzwelligere Bande für  $\mathcal{E}\parallel c$  besitzt stets geringere Intensität als die langwelligere  $\mathcal{E}\perp c$ , und zwar eine um so geringere, je tiefer die Temperatur ist. Dabei beträgt die Intensität der Bande für  $\mathcal{E}\parallel c$  bei 90° K nur 2%, bei 468° K dagegen etwa 50% der Intensität der Bande für  $\mathcal{E}\perp c$ .

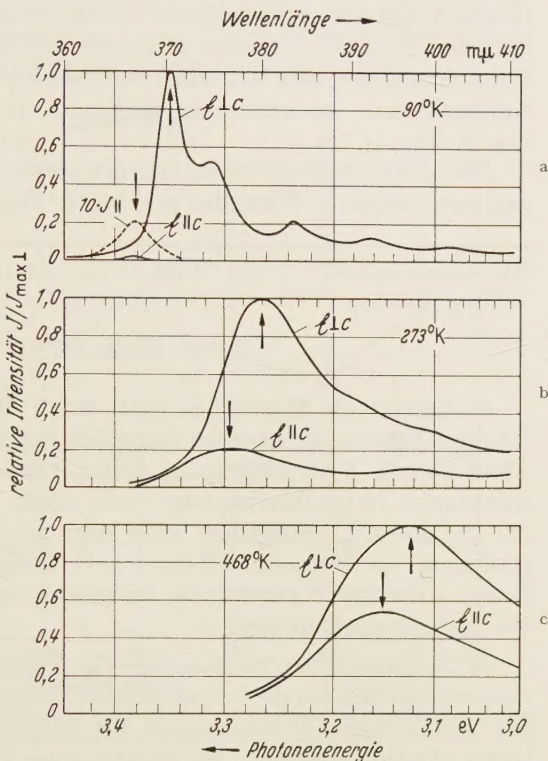


Fig. 3a–c. Kantenlumineszenz von ZnO-Einkristallen für drei verschiedene Temperaturen. Die Kurven geben die spektrale Verteilung der senkrecht bzw. parallel zur  $c$ -Achse des Kristalls polarisierten Lichtemission bei gleicher Anregung mit Elektronen wieder. Umzeichnungen von Originalregistrierungen, daher sind Photonen- und Wellenlängenskala nicht linear. Die Intensitäten sind auf gleiche Größe des Hauptbandenmaximums für  $\mathcal{E}\perp c$  reduziert. Die Intensitätsverteilung für  $\mathcal{E}\parallel c$  bei 90° K ist auch mit 10facher Überhöhung eingezeichnet. Leitfähigkeit der Kristalle etwa  $0,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 293° K

b) Die Feinstruktur der Kantenlumineszenz. In Fig. 3 zeigt sich deutlich, daß die ultraviolette Bande bei tiefen Temperaturen (und nicht

\* Die Möglichkeit, daß die für  $\mathcal{E}\parallel c$  gemessene spektrale Verteilung tatsächlich durch unpolarisierte Strahlung erzeugt wird und auch für  $\mathcal{E}\perp c$  mitgemessen wird, ist aus dem Verlauf der gefundenen Kurven auszuschließen. Ferner entspricht das für  $\mathcal{E}\parallel c$  gefundene Maximum nicht einem Nebenmaximum des Bandensystems, welches  $\perp c$  polarisiert ist.

dotierten Kristallen) in ein aus mehreren schmalen Einzelbanden bestehendes Bandensystem aufspaltet. Das kurzwelligste Maximum ist hierbei das intensivste (Hauptmaximum). In Richtung langer Wellen folgen in ihrer Intensität immer schwächer werdende Nebenmaxima, die bis zum Beginn der grünen Bande reichen können (s. hierzu auch Fig. 5, mittleres Teilbild). Daneben zeigt sich auf der kurzwelligen Seite des Hauptmaximums, bei Kristallen mit besonders deutlich ausgeprägten Nebenmaxima, ein schwaches Maximum als Modulation auf dessen Flanke (Fig. 5).

*Haupt-* und *Nebenmaxima* der ultravioletten Bande bei  $90^\circ \text{ K}$ ,  $\mathcal{E} \perp c$  und nicht dotierten Kristallen ( $\sigma = 0,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $293^\circ \text{ K}$ )

| Photonenenergie (eV)            | 3,403 | <b>3,363</b> | 3,321 | 3,241 | 3,171 | 3,097 | 3,022 | 2,950 |
|---------------------------------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta E (10^{-3} \text{ eV})$ | 41    | 42           | 80    | 70    | 74    | 75    | 72    |       |

(Fehler: Einige  $10^{-3} \text{ eV}$ )

Es besteht die Möglichkeit, daß durch die sehr steile Flanke des Hauptmaximums die Lage der folgenden Nebenmaxima verändert wird. Abschätzende Berücksichtigung dieses Einflusses ergibt eine nahezu äquidistante Neben-Maximafolge mit einem Energieunterschied von  $72-73 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ . Außerdem tritt noch einmal neben dem Hauptmaximum ein kleinerer Abstand auf. Dieses Ergebnis stimmt mit älteren Arbeiten<sup>8-10</sup> gut überein, in denen jedoch nur eine kleinere Zahl von Maxima erwähnt wird.

c) **Der Einfluß der Temperatur.** Fig. 3 zeigt das ultraviolette Lumineszenzspektrum bei drei verschiedenen Temperaturen. Man sieht, daß sich das gesamte Bandensystem bei steigenden Temperaturen nach langen Wellen verschiebt. Mit zunehmender Temperatur werden außerdem die Nebenmaxima immer flacher und für Temperaturen oberhalb  $400^\circ \text{ K}$  bleibt nur eine breite Bande ohne Struktur. Aus ähnlichen Registrierkurven wie in Fig. 3 ist in Fig. 4 die spektrale Lage des Haupt- und der ersten 4 Nebenmaxima in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen worden (für  $\mathcal{E} \perp c$  und  $\sigma = 0,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $239^\circ \text{ K}$ ). Hierbei zeigt sich, daß die Verschiebung bei tiefen Temperaturen geringer ist als bei höheren. Mit  $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ eV/Grad}$  ist diese zwischen  $250$  und  $500^\circ \text{ K}$  der Temperatur direkt proportional.

d) **Der Einfluß der Dotierung.** Es wurde untersucht, welchen Einfluß die Dotierung der ZnO-Kristalle mit ein- oder dreiwertigen Metallen auf die Lumineszenz ausübt. Fig. 5 zeigt ein typisches Ergebnis: Hier ist

<sup>8</sup> EWLES, J.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **167**, 34 (1938).

<sup>9</sup> RANDALL, J. T.: Trans. Faraday Soc. **35**, 1 (1939).

<sup>10</sup> KRÖGER, F. A.: Physica, Haag **7**, 1 (1940).

für drei verschiedene Kristalle, die mit Cu, In oder ohne Dotierung gezüchtet worden sind, die spektrale Emissionsverteilung im Gebiet der ultravioletten und grünen Lumineszenz aufgetragen. Die Aufnahmen wurden ohne Polarisationsfilter bei 90° K gemacht und stellen damit praktisch den Verlauf der Komponente  $\mathcal{E} \perp c$  dar. Das Bild zeigt die Wiedergabe von Originalregistrierkurven, die noch nicht entsprechend der spektralen Empfindlichkeit der Apparatur korrigiert sind.

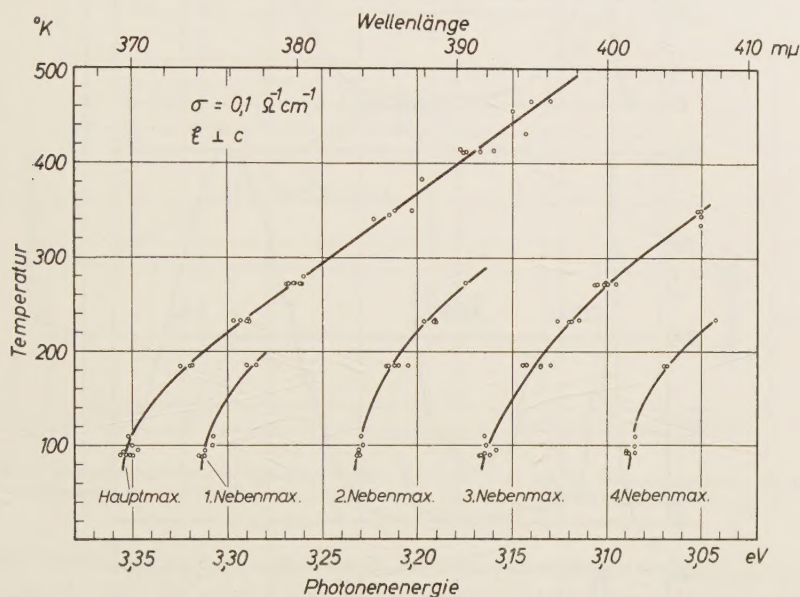


Fig. 4. Kantenlumineszenz von ZnO-Kristallen. Spektrale Lage des Haupt- und der ersten 4 Nebenmaxima für  $\mathcal{E} \perp c$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Volumenleitfähigkeit der Kristalle etwa  $0,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $293^\circ \text{ K}$

Der Einfluß der Dotierung auf die Kantenlumineszenz zeigt sich, abgesehen von der Lumineszenzausbeute, in Folgendem:

1. Die spektrale Lage der Haupt- und Nebenmaxima der UV-Bande zeigt eine geringe, aber deutliche und reproduzierbare Verschiebung in Abhängigkeit von der Dotierung der Kristalle. Die Energie des Hauptmaximums liegt für nicht dotierte Kristalle mit Leitfähigkeiten um  $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $293^\circ \text{ K}$  am höchsten, während mit zunehmender Indium- oder Kupfer-Dotierung sich diese in Richtung langer Wellen verschiebt.

2. Nur bei nicht dotierten Kristallen treten bis zu sieben, zum Teil scharf ausgebildete, Nebenmaxima auf. Mit zunehmender Dotierung (Indium wie Kupfer) nimmt die Erkennbarkeit der Nebenmaxima ab, bis bei sehr hoher oder sehr niedriger Leitfähigkeit nur noch eine verschliffene Bande vorhanden ist.

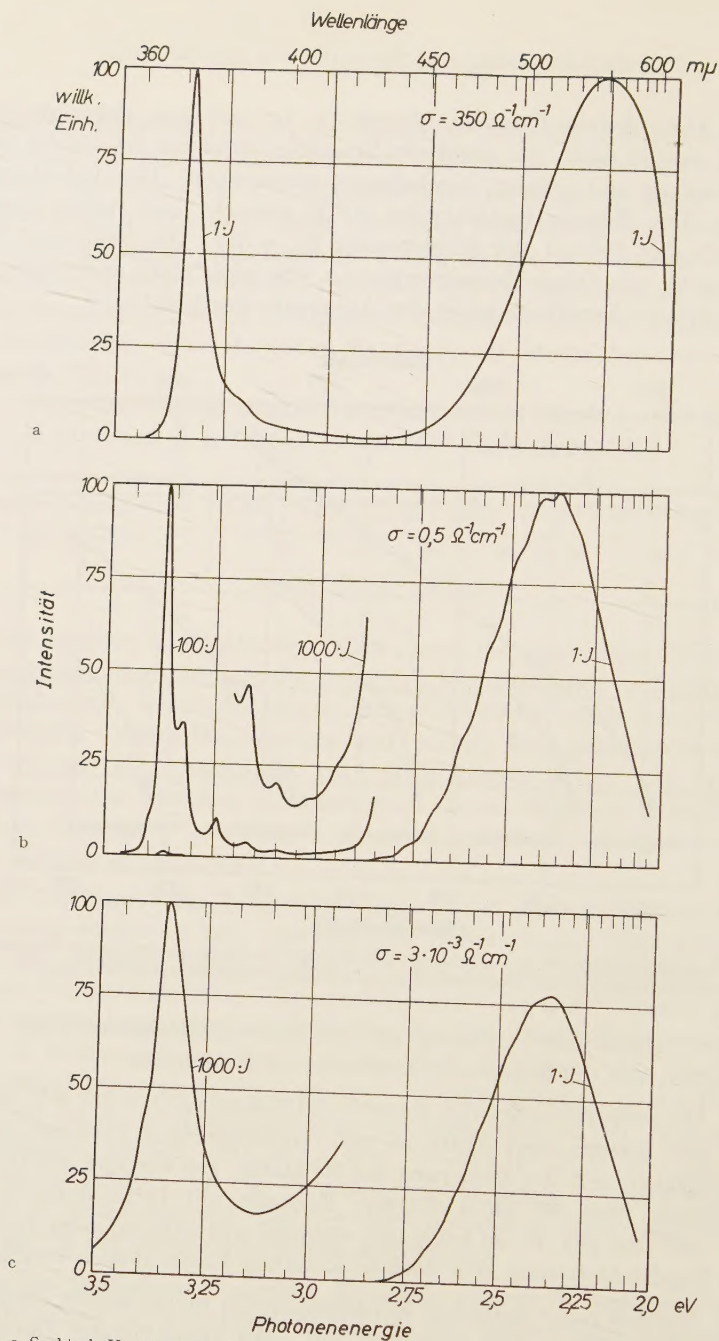


Fig. 5a–c. Spektrale Verteilung der Lumineszenz von ZnO-Einkristallen für verschiedene Leitfähigkeiten. Die Kurven geben die senkrecht zur  $c$ -Achse des Kristalls polarisierte Lichtemission bei gleicher Anregung wieder. Temperatur:  $90^\circ \text{K}$ . Nicht korrigierte Originalregistrierkurven, daher sind Photonen und Wellenlängenskala nicht linear. Die Banden sind teilweise mit 10-, 100- und 1000facher Überhöhung gezeichnet. Der Maßstab auf den Ordinaten der drei Teilbilder ist verschieden. Gegenüber dem mittleren Bild ist das obere mit 100facher, das untere mit 20facher Überhöhung gezeichnet. Teilbild a: Dotierung mit  $5 \cdot 10^{19} \text{In-Atome/cm}^3$ , Teilbild b: keine Dotierung, Teilbild c: Dotierung mit  $8 \cdot 10^{18} \text{Cu-Atome/cm}^3$

Fig. 6 ist aus einer größeren Zahl von Lumineszenzaufnahmen an Kristallen verschiedener Dotierung gewonnen worden: Es ist hier die spektrale Lage des Hauptmaximums der UV-Bande bei  $90^\circ \text{ K}$  in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit, gemessen bei  $293^\circ \text{ K}$ , dargestellt. Die Nebenmaxima verschieben sich in der gleichen Weise. Lumineszenzmessungen bei  $293^\circ \text{ K}$  ergeben eine ähnliche Abhängigkeit. In diesem

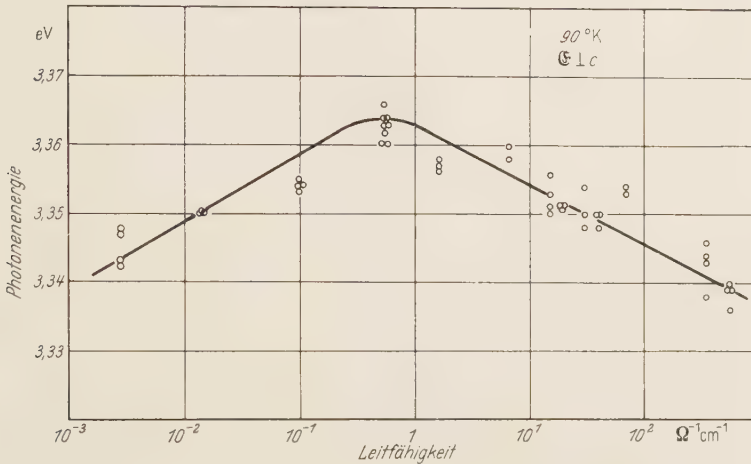


Fig. 6. Kantenlumineszenz von ZnO-Einkristallen. Spektrale Lage des Bandenhauptmaximums für die Komponente  $\mathcal{E} \perp c$  bei  $90^\circ \text{ K}$  in Abhängigkeit von der Volumenleitfähigkeit der Kristalle bei  $293^\circ \text{ K}$

Fall verschiebt sich das Maximum, welches für undotierte Kristalle bei  $3,280 \text{ eV}$  liegt, für stark Indium bzw. Kupfer dotierte Kristalle um etwa  $20 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ .

e) Die Lumineszenzausbeute der UV-Bande. Neben der spektralen Abhängigkeit der Lumineszenzstrahlung, wurde die relative Lumineszenzausbeute der UV-Bande in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit, bei verschiedenen Temperaturen, untersucht. Dazu wurde die der Ausbeute proportionale Strahlungsleistung, bei konstanter Anregung, im Spektralgebiet der UV-Bande, aus Registrierkurven ähnlich denen in Fig. 5 gezeigten, ermittelt. Als Maß der Strahlungsleistung diente das Integral über der Bande in einem Strahlungsleistung-Frequenz-Diagramm unter Berücksichtigung der spektralen Empfindlichkeit der Apparatur. In Fig. 7 ist eine solche Auswertung wiedergegeben. Die Ausbeute der UV-Bande bei  $90^\circ \text{ K}$  und  $293^\circ \text{ K}$  ist hier gegen die bei Zimmertemperatur bestimmte Volumenleitfähigkeit aufgetragen. Man erkennt:

Die Ausbeute steigt mit steigender Leitfähigkeit zwischen  $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und  $20 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  auf das 300fache an. Bei noch höheren

Leitfähigkeiten fällt die Ausbeute anscheinend wieder ab. Ob die stark streuenden Meßwerte in diesem Gebiet als reell anzusehen sind, ist noch nicht geklärt.

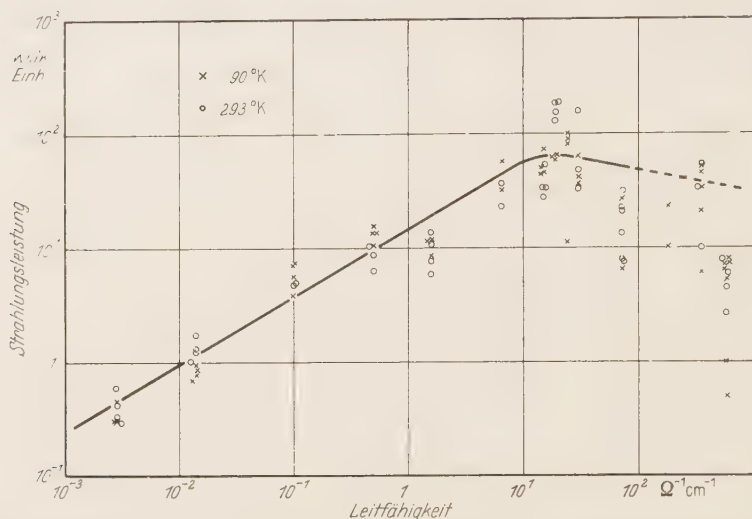


Fig. 7. Kantenlumineszenz von ZnO-Kristallen. Abgestrahlte Leistung bezogen auf gleiche Anregung (Ausbeute) in Abhängigkeit von der Volumenleitfähigkeit der Kristalle bei Zimmertemperatur. Strahlung unpolarisiert. Temperatur 90 und 293° K

## 2. Die ultraviolette Eigenabsorption

An nicht dotierten, glasklaren ZnO-Kristallen (durchstrahlte Dicke um  $160\ \mu$ ) wurde der spektrale Verlauf der Absorptionskonstanten, für polarisiertes Licht, bei verschiedenen Temperaturen, im Bereich der ultravioletten Lumineszenz untersucht. Aus Registrierkurven für die Lichtintensität mit und ohne Kristall im Strahlengang wurde hierbei punktweise das Schwächungsverhältnis bestimmt, und daraus unter Berücksichtigung der Reflexion bei senkrechtem Einfall ( $n \approx 2,3$ )<sup>11</sup>, die Absorptionskonstante berechnet. Fig. 8 zeigt ein Beispiel: Es ist hier der Logarithmus der Absorptionskonstanten in Abhängigkeit von der Photonenenergie bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen, für die zwei Polarisationsrichtungen senkrecht und parallel zur *c*-Achse des Kristalls. Zum Vergleich ist außerdem für die entsprechende Temperatur und Lichtvektor-Richtung, durch punktierte Linien, die spektrale Lage des Hauptmaximums der UV-Lumineszenz angegeben.

Wie man sieht, zeigen an der Grenze vom sichtbaren zum ultravioletten Spektralgebiet, die ZnO-Kristalle den bekannten steilen Anstieg der Absorption<sup>11</sup>. Die Absorptionskonstante steigt exponentiell mit der

<sup>11</sup> MOLLWO, E.: Z. angew. Phys. **6**, 257 (1954).

Photonenenergie an. Eine Feinstruktur der Absorptionskanten konnte nicht gefunden werden.

Die Absorptionskante verschiebt sich mit zunehmender Temperatur nach langen Wellen in der gleichen Weise, wie das Maximum der ultravioletten Lumineszenzbande. Für Temperaturen über 250° K ist die Verschiebung (für konstante  $K$ -Werte) der Temperatur direkt proportional ( $7,6 \cdot 10^{-4}$  eV/Grad).

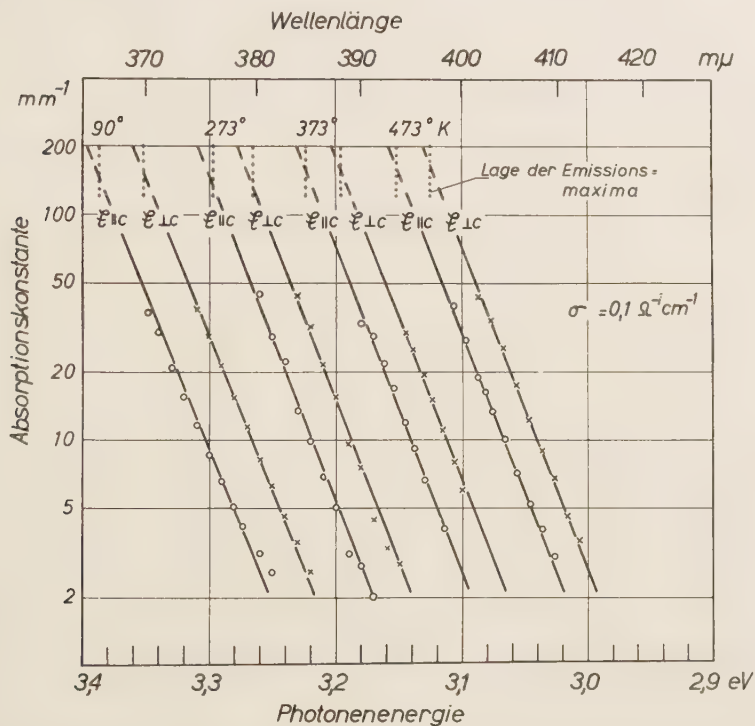


Fig. 8. Absorptionskanten von ZnO-Einkristallen. Spektrale Abhängigkeit des Logarithmus der Absorptionskonstanten für Licht, welches senkrecht oder parallel zur  $c$ -Achse des Kristalls polarisiert ist, für verschiedene Temperaturen. Volumenleitfähigkeit der Kristalle etwa  $0,1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei 293° K

Die Absorptionskanten für Licht mit dem  $\mathcal{E}$ -Vektor parallel der  $c$ -Achse des Kristalls liegt um die Energie  $\epsilon$  kurzwelliger als die Kante für  $\mathcal{E} \perp c$ . Diese Energiedifferenz nimmt von  $36 \cdot 10^{-3}$  eV bei 90° K auf  $26 \cdot 10^{-3}$  eV bei 475° K ab.

Bei den zur Verfügung stehenden Schichtdicken konnten keine Absorptionskonstanten über  $50 \text{ mm}^{-1}$  bestimmt werden. Die dargestellten Kurven stellen daher nur den Anfang der Absorptionskanten dar. An Aufdampfschichten durchgeführte Messungen (da keine Einkristalle, erhält man hier im wesentlichen nur die langwellig gelegene Kante für

( $\xi \perp c$ ) und andere Arbeiten über ZnO-Schichten<sup>1</sup> und dünngeschliffene Kristalle zeigen<sup>12</sup>, daß die Kante in der gleichen Weise weiter ansteigt bis zu Absorptionskonstanten von etwa  $2 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-1}$ .

### 3. Die grüne Lumineszenz

Wir betrachten jetzt die grüne Lumineszenzbande, deren Maximum bei  $90^\circ \text{ K}$  bei  $524 \text{ m}\mu$ ;  $2,363 \text{ eV}$  liegt. Diese Bande ist in der Regel wesentlich breiter und intensiver als die UV-Bande. Im Gegensatz zur Kantenlumineszenz ist ihre Strahlung nicht polarisiert.

a) **Die Feinstruktur der grünen Bande.** Wie aus Fig. 5, mittleres Teilbild, zu ersehen ist, zeigt auch diese Bande bei tiefer Temperatur und nicht dotierten Kristallen eine Struktur in Form einer Modulation durch eine Folge schwach ausgeprägter, nahezu äquidistanter Maxima. Ihre Lage ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

| Photonen-<br>energie (eV)       | 2,295 | 2,363 | 2,418 | 2,492 | 2,563 | 2,635 | 2,708 | 2,778 | 2,850 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta E (10^{-3} \text{ eV})$ |       | 68    | 55    | 74    | 71    | 72    | 73    | 73    | 72    |

Die energetischen Abstände der Maxima  $\Delta E$  sind mit  $72 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$  von der gleichen Größe wie bei der UV-Bande. Die kleineren energetischen Abstände der Modulationsmaxima im Gebiet des Maximums der grünen Bande, gegenüber denjenigen auf der Flanke, sind vermutlich nicht reell, sondern durch den Verlauf der spektralen Empfindlichkeit der Apparatur vorgetäuscht. Für diese Annahme spricht, daß bei neuen Messungen von K. STÄRK mit einem Glasspektrograph größerer Dispersion, die grüne Bande vom kurzwelligen Beginn über das Maximum bis zum langwelligen Fuß mit einer äquidistanten Modulation von  $\Delta E = 72 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$  überzogen ist<sup>2</sup>.

b) **Der Einfluß der Temperatur.** Bei steigender Temperatur verschiebt sich auch die grüne Bande, jedoch in viel schwächerem Maße als die UV-Bande, nach langen Wellen. Lage des Bandenmaximums für nicht dotierte Kristalle bei  $293^\circ \text{ K}$ :  $528 \text{ m}\mu$ ;  $2,343 \text{ eV}$ . Die Verschiebung beträgt zwischen  $90$  und  $293^\circ \text{ K}$  etwa  $20 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ , d. h.  $1 \cdot 10^{-4} \text{ eV/Grad}$ . Eine Modulation tritt bei Zimmertemperatur nicht mehr auf.

c) **Der Einfluß der Dotierung.** Aus Fig. 5 und aus einer größeren Zahl analoger Aufnahmen an Kristallen verschiedener Leitfähigkeit folgt, daß die Dotierung keinerlei Einfluß auf die spektrale Lage des Bandenmaximums hat.

<sup>12</sup> THOMAS, D. G.: J. Phys. Chem. Solids **15**, 86 (1960).

Eine Ausnahme bilden nur stark mit Indium dotierte Kristalle. Bei diesen Kristallen ( $\sigma > 50 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) verschiebt sich das Bandenmaximum nach langen Wellen und zwar um so stärker, je höher die Leitfähigkeit der Kristalle ist. Bei Leitfähigkeiten von einigen  $100 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  liegt das Maximum bei Wellenlängen über  $550 \text{ m}\mu$ . Die Emission scheint sich hier über die langwellige Grenze der Apparatur hinaus zu erstrecken, worauf auch das mehr gelbliche Leuchten dieser Kristalle hinweist. Die Modulation der grünen Bande wird bei hohen Dotierungen schwächer und verschwindet schließlich völlig.

d) Die Lumineszenzausbeute der grünen Bande. Nach der gleichen Methode wie bei der UV-Lumineszenz wurde die Ausbeute der grünen

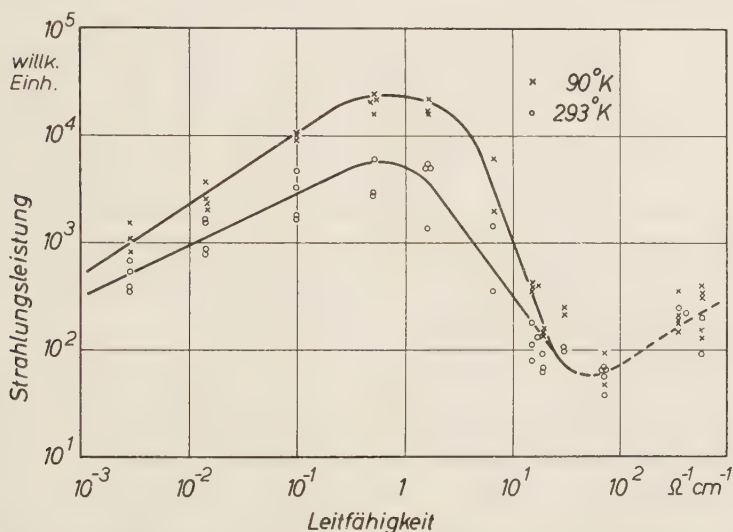


Fig. 9. Grüne Lumineszenz von ZnO-Kristallen. Abgestrahlte Leistung bezogen auf gleiche Anregung (Ausbeute) in Abhängigkeit von der Volumenleitfähigkeit der Kristalle bei Zimmertemperatur. Strahlung unpolarisiert. Temperatur 90 und 293 K. Auf den Ordinaten der Fig. 7 und 9 wurden die gleichen Einheiten verwendet

Bande für verschieden dotierte Kristalle bei  $90^\circ$  und  $293^\circ \text{ K}$  bestimmt. Fig. 9 zeigt das aus zahlreichen Registrierkurven gewonnene Ergebnis: Man sieht, daß die Ausbeute der grünen Bande mit der Leitfähigkeit bis in den Bereich um  $\sigma = 0,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ansteigt. Bei weiter steigender Leitfähigkeit, nimmt dann die Ausbeute wieder um zwei Größenordnungen ab. Bei  $293^\circ \text{ K}$  zeigt sich der gleiche Verlauf, jedoch ist die Ausbeute geringer als bei  $90^\circ \text{ K}$ .

Für Leitfähigkeiten über  $50 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  folgt dann wieder ein Ansteigen der Ausbeute (gestrichelte Kurve). Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß bei diesen hohen Leitfähigkeiten eine Änderung des Emissionsspektrums beobachtet wird.

In den Fig. 7 und 9 wurden auf den Ordinaten die gleichen willkürlichen Einheiten verwendet. Ein Vergleich der Ausbeuten der beiden Banden ist somit an Hand der Diagramme direkt möglich.

#### D. Diskussion

a) **Die Kantenemission und Absorption.** Für die beim Zinkoxyd auftretende ultraviolette Kantenlumineszenz und die Grundgitterabsorption hat man folgende Vorstellung: Die UV-Emission entspricht einer Rekombination von Elektronen und Defektelektronen. Im Bändermodell bedeutet dies, daß, nachdem durch die Anregung Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben worden sind, die gebildeten Defektelektronen mit Elektronen des Leitungsbandes, möglicherweise über Exitonen oder andere Zwischenzustände und Abgabe von Phononen, rekombinieren. Die dabei emittierte Lumineszenzstrahlung entspricht in ihrer Energie etwa dem Bandabstand von Valenz- zum Leitungsband. Diese Strahlung (Kantenlumineszenz) hat damit praktisch die gleiche spektrale Lage wie die Kante der Grundgitterabsorption des ZnO. Daß es sich bei der UV-Emission und Absorption um den gleichen Übergang handelt, zeigt sich am gleichen Verhalten beider Erscheinungen: Die Temperaturverschiebung der Emissionsbande und der Absorptionskante erfolgt in genau der gleichen Weise. Auch die Aufspaltung für die beiden  $\mathcal{C}$ -Vektorrichtungen in zwei Maxima bei der Emission und zwei Kanten bei der Absorption, erfolgt nach Richtung und Größe völlig gleichartig. Deshalb liegt auch das Hauptmaximum der Kantenlumineszenz immer (für Kristalle ähnlicher Leitfähigkeit) an der gleichen Stelle der entsprechenden Absorptionskante bei Absorptionskonstanten von 100 bis 200  $\text{mm}^{-1}$ . Eine Beeinflussung der Bandenform durch Selbstabsorption ist daher nicht zu erwarten, da bei einer mittleren Eindringtiefe der anregenden Elektronen von etwa  $10^{-4}$  mm nur eine Schwächung des Bandenmaximums von 1 % auftritt.

Die Breite der UV-Bande ist temperaturabhängig. Für undotierte Kristalle wurde eine Halbwertsbreite  $H$  von angenähert  $4kT$  ermittelt (für 273° K:  $H = 0,11$  eV). Wenn man einen Band-Bandübergang annimmt, so würde die Breite der Lumineszenzbande durch den Verlauf der Besetzungsdichte  $N(E)$  in den Bändern erzeugt. Für  $N(E) \sim (E - E_c)^{\frac{1}{2}} \times e^{-\frac{E - E_F}{kT}}$ ; ( $E_c$  = Energie des unteren Randes des Leitungsbandes,  $E_F$  = Energie des Fermi-Niveaus) zeigt der energetische Verlauf der Besetzungsdichte im Leitungs- wie im Valenzband eine Halbwertsbreite von etwa  $1,8 kT$ , so daß die gefundene Breite verständlich wäre.

Das Aufspalten der Kantenlumineszenz in mehrere schmale Einzelbanden kann auf die Emission von Phononen zurückgeführt werden.

Mit einer von COLLINS<sup>13</sup> durch Reflexionsmessungen an ZnO-Kristallen gefundenen transversalen Gitterschwingung mit  $\lambda = 24,2 \mu$  entsprechend  $51,2 \cdot 10^{-3}$  eV und der von LYDDANE<sup>14</sup> angegebenen Beziehung zwischen longitudinalen und transversalen Phononen

$$\frac{\nu_{\text{longitudinal}}}{\nu_{\text{transversal}}} = \frac{\sqrt{\epsilon_{\text{stat}}}}{n_{\text{opt}}};$$

ergibt sich mit  $n_{\text{opt}} = 2,0^{11}$  und  $\epsilon_{\text{stat}} = 8,1^{13}$  eine longitudinale Gitterschwingung mit einer Phononenenergie von  $72,5 \cdot 10^{-3}$  eV. Es ist plausibel, daß die gefundenen energetischen Abstände durch das Auftreten von longitudinalen und transversalen Phononen erklärt werden können<sup>15</sup>. Eine wesentliche Schwierigkeit bei einer theoretischen Erklärung der Feinstruktur besteht darin, daß eine große Zahl von Phononen beobachtet wird. Nach HOPFIELD<sup>16</sup> soll, um den Impulssatz zu erfüllen, der zur Kantenlumineszenz führende Übergang nur im Zusammenhang mit Störstellen erfolgen.

**b) Die Polarisation der Kantenlumineszenz.** Das Aufspalten der Kantenlumineszenz in zwei energetisch voneinander getrennte, linear polarisierte Bandensysteme, für die beiden Richtungen des  $\mathcal{E}$ -Vektors und das analoge Aufspalten der Absorptionskante für polarisiertes Licht, macht die Annahme von zwei Valenzbändern für die beiden Richtungen im Kristall notwendig. Die beiden Bandkanten haben einen Abstand von  $\epsilon \approx 31 \cdot 10^{-3}$  eV.

Die Defektelektronen stehen in den beiden für  $\mathcal{E} \parallel c$  und  $\mathcal{E} \perp c$  energetisch verschieden hoch liegenden Anregungszuständen im thermischen Gleichgewicht. Ihre Dichte auf beiden Niveaus entspricht der Boltzmannschen Verteilung. Die zeitliche Abnahme der Defektelektronendichte und damit die Intensität der Lumineszenzstrahlung ist, bei gleicher Übergangswahrscheinlichkeit, proportional der Defektelektronendichte im angeregten Zustand. Das hieße, daß die Intensität der von den beiden, um  $\epsilon$  verschiedenen Anregungszuständen ausgehenden Lumineszenzstrahlungen  $I_{\parallel}$  und  $I_{\perp}$  sich verhalten sollten wie:

$$\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = e^{-\frac{\epsilon}{kT}}.$$

Daß diese Vorstellung mit dem experimentellen Ergebnis übereinstimmt zeigt Fig. 10. Hier wurde das Verhältnis der Strahlungsleistungen im Maximum der beiden Hauptbanden  $\mathcal{E} \parallel c$  und  $\mathcal{E} \perp c$ , gemessen bei konstanter Anregung (genannt Intensitätsverhältnis), logarithmisch

<sup>13</sup> COLLINS, R. J., and D. A. KLEINMANN: J. Phys. Chem. Solids **11**, 190 (1959).

<sup>14</sup> LYDDANE, R. H., R. G. SACHS, and E. TELLER: Phys. Rev. **59**, 673 (1941).

<sup>15</sup> KRÖGER, F. A., u. H. J. MEYER: Physica, Haag **20**, 1149 (1954).

<sup>16</sup> HOPFIELD, J. J.: J. Phys. Chem. Solids **10**, 110 (1959).

gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die eingezeichnete Kurve entspricht obiger Gleichung. Dabei wurde die thermische Anregungsenergie  $\varepsilon$  gleich der, bei der jeweiligen Temperatur optisch gemessenen Energiedifferenz  $\varepsilon = E_{\parallel} - E_{\perp}$  gesetzt. Der Grundzustand für den Übergang hat also für beide Polarisationsrichtungen die gleiche Lage. Ein Grund für Abweichungen der gemessenen von den berechneten Intensitätsverhältnissen dürfte die, besonders bei tiefen Temperaturen gegenüber den gemessenen Werten vermutlich höher liegende Oberflächentemperatur der Kristalle darstellen.

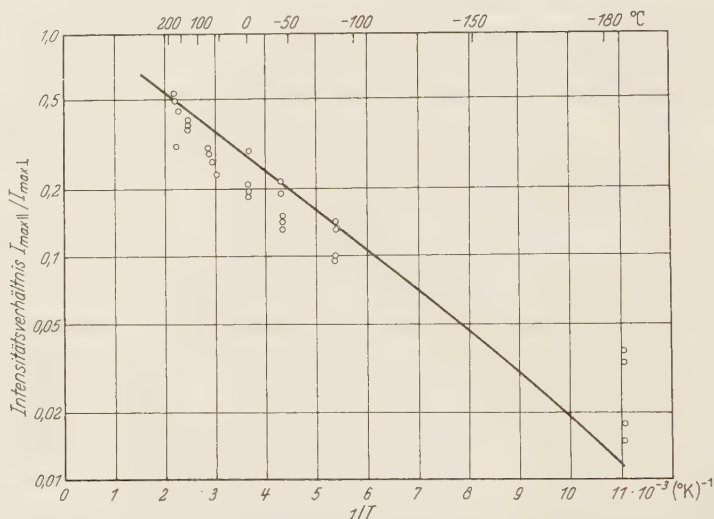


Fig. 10. Kantenlumineszenz von ZnO-Einkristallen. Intensitätsverhältnis in den Bandenmaxima bei gleicher Anregung für  $\mathcal{E}_{\parallel c}$  und  $\mathcal{E}_{\perp c}$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ . Volumenleitfähigkeit der Kristalle etwa  $0,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $293^\circ \text{ K}$ . Die eingezeichnete Kurve entspricht der Gleichung  $I_{\text{max},\parallel} / I_{\text{max},\perp} = \exp.(-\varepsilon/kT)$ ;  $\varepsilon = 35 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$  bei  $90^\circ \text{ K}$ ,  $\varepsilon = 26 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$  bei  $468^\circ \text{ K}$  (s. Text)

Die hier beim ZnO gefundenen Ergebnisse stimmen überein mit den Überlegungen von HOPFIELD<sup>16</sup> über die Kantenemission hexagonaler Kristalle.

c) Die grüne Lumineszenz. Die Emission der grünen Bande wird der Rekombination von Elektronen aus dem Leitungsband, da die grüne Strahlung unpolarisiert ist, und Defektelektronen in einen Aktivator, zugeschrieben. Als Aktivatoren werden mit einem Elektron besetzte Sauerstofflücken angenommen<sup>17</sup>.

Die Erklärung der Struktur der grünen Bande durch eine Phononemission beim Übergang Leitungsband-Aktivator macht Schwierigkeiten. Wahrscheinlicher ist die Vorstellung, daß die gesamte grüne

<sup>17</sup> MOLLWO, E.: Z. Physik **162**, 557 (1961).

Bande als eine Überlagerung zahlreicher schmaler Emissionsbanden gedeutet werden muß. Die Möglichkeit, daß die Struktur durch Überlapung der grünen Bande mit dem modulierten langwelligen Ausläufer der UV-Bande entsteht, scheidet aus, weil die Modulation nicht polarisiert ist. Außerdem ist die spektrale Lage der Modulationsmaxima bei der grünen, im Gegensatz zur UV-Bande, unabhängig von der Dotierung. Bei verschiedenen Leitfähigkeiten schließen daher die beiden Strukturen nicht mit äquidistanten Abständen aneinander an.

d) **Der Einfluß von Temperatur und Dotierung auf die Energie der Übergänge.** Die hier gefundene, der Temperatur proportionale spektrale Verschiebung von Emission und Absorption und der exponentielle Anstieg der Absorptionskonstanten mit der Energie, entspricht dem für Ionenkristalle, CdS und ZnS bekannten Zusammenhang<sup>18-20</sup>. Bei zunehmender Temperatur bewirkt die statistisch vergrößerte Gitterkonstante und die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen eine Abnahme der Energie des Überganges. Auch der Einbau von größeren Fremdionen in das Grundgitter, wie hier Indium oder Kupfer an Stelle von Zink, führt zu einer vergrößerten mittleren Gitterkonstanten und damit zu einer Verkleinerung des Bandabstandes.

Bei den stark mit Indium dotierten Kristallen ( $\sigma > 50 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , Indiumkonzentration  $> 6 \cdot 10^{18} \text{ Atome/cm}^3$ ), bei denen sich die Aktivatorlumineszenz bis ins Gelbe erstreckt, gilt wahrscheinlich für diese ein anderer Mechanismus als bei schwach verunreinigten Kristallen: Nach Hall- und Leitfähigkeitsmessungen von BOGNER<sup>21</sup>, muß man bei solchen Kristallen an Stelle lokaler Donatorstörstellen, mit der Ausbildung eines Donatorstörbandes unterhalb des Leitungsbandes rechnen, welches sich mit steigender Donatordichte verbreitert. Man könnte daher bei stark Indium dotierten Kristallen annehmen, daß der, der Aktivatorlumineszenz entsprechende Übergang, dann nicht mehr vom Leitungsband, sondern vom Donatorenband ausgeht. Durch die Verbreiterung des Störbandes bei steigender Indiumkonzentration wäre dann die weiter abnehmende Energie des Bandenmaximums verständlich.

e) **Die Ausbeute der Lumineszenz.** Nach einem Modell von MOLLWO<sup>17</sup> für den Zusammenhang zwischen Lumineszenzausbeute, Elektronenkonzentration  $n_e$ , und Leitfähigkeit  $\sigma$  der Kristalle, gilt für die Ausbeute der UV-Bande  $\eta_{UV}$ :

1. Bei kleinen Leitfähigkeiten:  $\eta_{UV} = \text{const.} \cdot n_e \sim \sigma$ ;
2. Bei großen Leitfähigkeiten:  $\eta_{UV} = \text{const.}$ ;

<sup>18</sup> MARTIENSEN, W.: J. Phys. Chem. Solids **8**, 294 (1959).

<sup>19</sup> SEIWERT, R.: Ann. Phys. **6**, 241 (1949).

<sup>20</sup> PIPER, W., D. MARPLE and P. D. JOHNSON: Phys. Rev. **110**, 323 (1958).

<sup>21</sup> BOGNER, G.: J. Phys. Chem. Solids **19**, 235 (1961).

Die Ergebnisse der Fig. 7 stimmen damit, abgesehen von einer zu kleinen Steigung der Kurve, gut überein. Es muß dabei bedacht werden, daß bei der hier angewandten Elektronenanregung in der lumineszierenden Oberflächenschicht eine zusätzliche Elektronenkonzentration  $\Delta n_e$  erzeugt wird. Dies kann bei entsprechender Größe von  $\Delta n_e$  dazu führen, daß die Steigung der Ausbeutekurve kleiner ausfällt, wie dies in Fig. 7 der Fall ist.

Bei der grünen Bande ergibt sich nach dem genannten Modell folgender Zusammenhang:

1. Bei kleinen Leitfähigkeiten, wenn die Elektronen im Leitungsband nur aus den ionisierten Sauerstofflücken (Konzentration  $n_{A^0}$ ) stammen, gilt:  $\eta_{\text{grün}} = \text{const.} \cdot n_{A^0} \sim \sigma$ ; Dabei ist  $n_e = n_{A^0}$ .

2. Bei großen Leitfähigkeiten, wenn andere Donatoren (z. B. Indium) zur Leitfähigkeit mit beitragen, gilt:  $\eta_{\text{grün}} = \text{const.} \cdot 1/n_e \sim 1/\sigma$ .

Die Ergebnisse der Fig. 9 stimmen damit im wesentlichen überein. Allerdings liegt das Maximum der Ausbeutekurve bei größeren Leitfähigkeiten als bei den Messungen von MOLLWO<sup>17</sup>. Da bei diesen nicht die Volumen-, sondern die lokale Leitfähigkeit verwendet wurde, können die Unterschiede zwischen beiden Ergebnissen durch Inhomogenitäten der Leitfähigkeit erklärt werden. Die Elektronenanregung sollte auf die Ausbeute bei kleinen Leitfähigkeiten keinen Einfluß haben, da die Ausbeute hier von der Konzentration der ionisierten Störstellen abhängt.

Bei allen Überlegungen über die Lumineszenzausbeute darf nicht vergessen werden, daß der weitaus größte Teil der Anregungsenergie nicht als Strahlung im bisher untersuchten Spektralgebiet emittiert wird. Die Ausbeute der grünen Bande beträgt max. 1 — 2%<sup>17</sup>. Aus Fig. 7 und 9 folgt dann, daß die Ausbeute der Kantenlumineszenz im günstigsten Fall 10<sup>-2</sup>% beträgt.

### E. Über den Brechungsindex von ZnO-Kristallen

Mit der gleichen Apparatur wie sie zu Absorptionsmessungen verwendet wurde, konnte bei den doppelbrechenden ZnO-Kristallen die Differenz zwischen den Brechungsindizes für den Lichtvektor parallel und senkrecht zur *c*-Achse der Kristalle, bestimmt werden<sup>22</sup>. Ein ZnO-Kristall, der mit einer Längsfläche senkrecht zur Strahlrichtung vor den Spalt des Kühltopfes geklemmt ist, wird mit linear polarisiertem Licht durchstrahlt. Die Schwingungsrichtung dieses Lichtes ist dabei um 45° gegenüber der *c*-Achse des Kristalls geneigt. Im Kristall spaltet dieses

<sup>22</sup> Ähnliche Messungen an CdS: GOBRECHT, H. u. A. BARTSCHAT: Halbleiter und Phosphore, Braunschweig: Vieweg 1958 und Z. Physik **156**, 131 (1959).

Licht in zwei senkrecht oder parallel zur  $c$ -Achse des Kristalls polarisierte Komponenten auf. Ist der Brechungsindex für diese beiden Komponenten verschieden, so ergibt sich für diese, entsprechend den verschiedenen Laufzeiten im Kristall, hinter dem Kristall ein Gangunterschied. Der Gangunterschied ist dabei von der Differenz der Brechzahlen  $\Delta n = n_{\parallel c} - n_{\perp c}$ , von der durchstrahlten Kristalldicke  $d$  und von der Lichtwellenlänge  $\lambda$  abhängig. Ist dieser Gangunterschied null oder

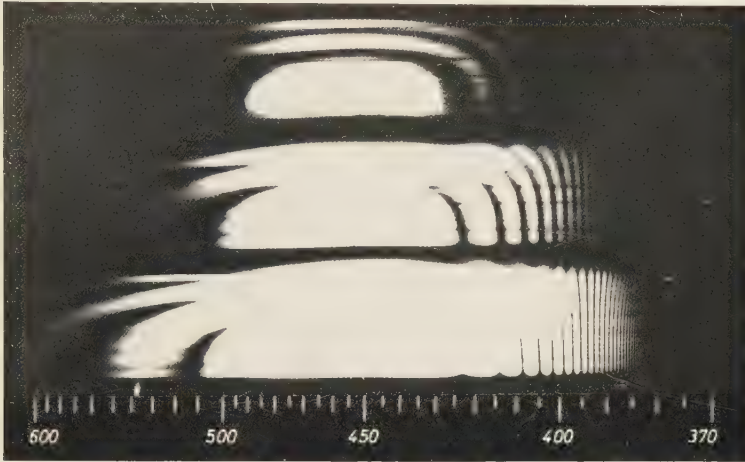


Fig. 11. Aufnahme der Interferenzstreifen (positiv), die beim Durchstrahlen eines ZnO-Kristalles mit polarisiertem Licht, dessen Schwingungsrichtung um  $45^\circ$  gegenüber der  $c$ -Achse des Kristalls geneigt ist, hinter einem Analysator entstehen. Wellenlängenbereich: 370—etwa 600  $m\mu$ . Kristalldicke von oben (220  $\mu$ ) nach unten (360  $\mu$ ) zunehmend. Kristall ohne Zusätze. Temperatur  $90^\circ$  K. Die drei Aufnahmen unterscheiden sich nur in der Belichtungszeit

ein ganzes Vielfaches von  $\lambda$ , so tritt hinter einem zweiten Polarisationsfilter, welches senkrecht zum ersten steht, Auslöschung ein. Für Phasendifferenzen zwischen 0 und  $2\pi$  kann dagegen immer eine Komponente des elliptisch polarisierten Lichtes den Analysator passieren. Bei Auslöschung gilt dann:

$$\Delta n = \frac{n \cdot \lambda}{d}; \quad N = \dots - 2, \quad 1, 0, 1, 2, \dots$$

$\lambda \cdot N$  ist der Gangunterschied zwischen den beiden Komponenten.

Fig. 11 zeigt eine Spektralaufnahme für den Wellenlängenbereich von der Absorptionskante bis etwa 600  $m\mu$ , die nach obiger Methode von einem undotierten ZnO-Kristall bei  $90^\circ$  K gemacht wurde. Dabei ist die Kristalldicke nicht über die ganze Spalthöhe konstant, sondern nimmt von 360  $\mu$  am unteren Rand, bis auf 220  $\mu$  am oberen Rand ab. Die drei Teilbilder stellen die gleiche Aufnahme bei verschiedenen Belichtungszeiten dar. Man sieht hier eine komplizierte Folge von dunklen

Interferenzstreifen, welche durch die Wellenlängenabhängigkeit des Gangunterschiedes der beiden Komponenten entsteht. Die Krümmung der Interferenzstreifen zeigt die Abhängigkeit der spektralen Lage eines festen Gangunterschiedes von der Kristalldicke. Eine bei  $392\text{ m}\mu$  über die ganze Spektrenhöhe gerade verlaufende Auslöschung zeigt, daß hier der Gangunterschied Null ist ( $N=0$ ,  $\Delta n=0$ : optisch isotrope Wellenlänge). Zu beiden Seiten der optisch isotrophen Wellenlänge nimmt der

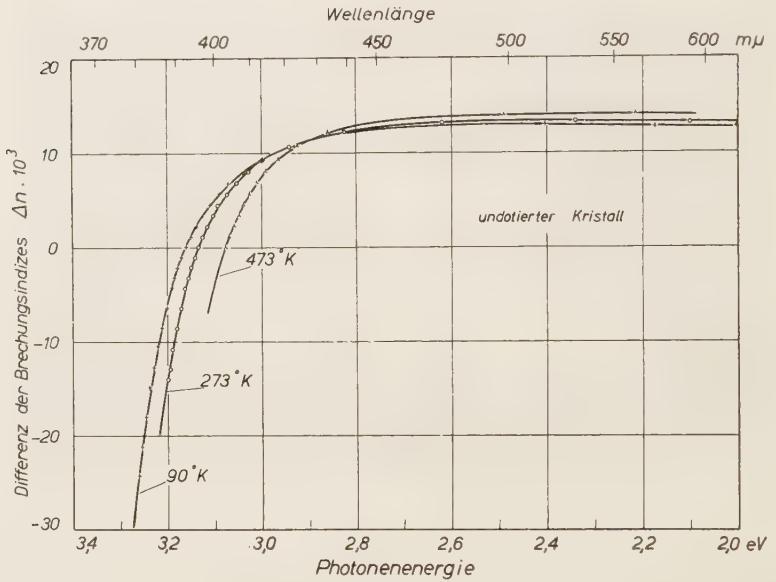


Fig. 12. Differenz der Brechzahlen eines ZnO-Kristalles für polarisiertes Licht mit Schwingungsrichtung senkrecht bzw. parallel zur  $c$ -Achse des Kristalls in Abhängigkeit von der Photonenenergie bei verschiedenen Temperaturen. Kristall ohne Zusätze

Gangunterschied zu, wie sich aus der zunehmenden Zahl von Interferenzstreifen ergibt. Bei etwa  $450\text{ m}\mu$  krümmen sich die Interferenzstreifen so stark, daß sie parallel zu den Rändern des Spektrums verlaufen und wieder zum unteren Rand des Spektrums zurückkehren. Bei dieser Wellenlänge muß demnach der Gangunterschied beider Komponenten ein Maximum besitzen und nach langen Wellen wieder abnehmen.

Fig. 12 zeigt die aus analogen Aufnahmen und entsprechenden Registrierkurven bei drei verschiedenen Temperaturen errechneten Differenzen der Brechungsindizes in Abhängigkeit von der Photonenenergie.

a) **Der spektrale Verlauf der Brechzahlen.** Ein Vergleich der  $\Delta n$ -Werte mit den nach der Prismenmethode von MOLLWO<sup>11</sup> bestimmten Brech-

zahlen der ZnO-Kristalle bei Zimmertemperatur ergibt, daß im langwelligen Spektralbereich vor der Eigenabsorption  $n_{\mathcal{E}\parallel c} > n_{\mathcal{E}\perp c}$ : also ist hier  $\Delta n = n_{\mathcal{E}\parallel c} - n_{\mathcal{E}\perp c}$  positiv. In diesem Bereich steigen bei abnehmender Wellenlänge die Brechzahlen sowohl für  $\mathcal{E}\parallel c$  wie  $\mathcal{E}\perp c$  stetig an. Die Differenz beider ist nahezu unabhängig von der Wellenlänge. Im Gebiet starker Absorption steigen bei abnehmender Wellenlänge die Brechzahlen für beide Orientierungen steil an. Da die beiden Absorptionskanten gegeneinander um etwa  $31 \cdot 10^{-3}$  eV verschoben sind, wobei die Kante für  $\mathcal{E}\parallel c$  kurzwelliger verläuft als diejenige für  $\mathcal{E}\perp c$ , verlaufen auch die Dispersionskurven für den Lichtvektor parallel und senkrecht zur  $c$ -Achse gegeneinander verschoben. Da hierbei  $n_{\mathcal{E}\parallel c} < n_{\mathcal{E}\perp c}$  ist, und im langwelligen Bereich  $n_{\mathcal{E}\parallel c} > n_{\mathcal{E}\perp c}$  ist, wird am Beginn der Absorptionskante  $\Delta n = 0$ . Durch den Anstieg der beiden Dispersionskurven nimmt die Differenz zwischen ihnen in Richtung kurzer Wellen stark zu.

**b) Die Temperaturabhängigkeit der Brechzahldifferenz.** Nur im Wellenlängenbereich hoher Absorption ist  $\Delta n$  stärker temperaturabhängig. Die optisch isotrope Wellenlänge z.B. verschiebt sich im Mittel für den Bereich von  $90-273^\circ$  K um  $1,5 \cdot 10^{-4}$  eV/Grad und zwischen  $273-473^\circ$  K um  $2,8 \cdot 10^{-4}$  eV/Grad nach langen Wellen. Die Verschiebung bei Änderung der Temperatur ist damit geringer als die der Absorptionskante. Bei  $90^\circ$  K liegt die optisch isotrope Wellenlänge noch im Bereich kleiner Absorption und  $\Delta n$  läßt sich bis zu hohen negativen Werten verfolgen. Wegen der verschiedenen Temperaturabhängigkeiten von  $\Delta n$  und  $K$  ist dies dagegen bei hohen Temperaturen nicht mehr möglich, da hier die optisch isotrope Wellenlänge im Bereich starker Absorption liegt.

Herrn Professor Dr. E. MOLLWO möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für zahlreiche Hinweise bei ihrer Durchführung aufrichtig danken.

Die Arbeit wurde durch Leihgaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



## Lebenslauf

Ich, Bernhard Andreß, wurde am 11. 8. 1930 als Sohn des Hochschuldozenten Dr. Karl Andreß und dessen Ehefrau Gertrud Andreß, geb. Voigt, evangelischer Konfession und deutscher Staatsangehörigkeit, in Darmstadt als einziges Kind geboren. Ostern 1937 begann ich meine Schulzeit in Darmstadt. Am 1. 10. 1939 siedelte ich mit meinen Eltern nach der Universitätsstadt Erlangen über, da mein Vater an die dortige Universität berufen wurde. Nach vier Grundschuljahren trat ich am 1. 9. 1941 in die Ohm-Oberrealschule Erlangen ein. In der durch die Kriegsfolgen schulfreien Zeit arbeitete ich als Volontär in der Lehrwerkstätte der Siemens-Reiniger-Werke AG Erlangen. Am 1. 6. 1950 wechselte ich die Schule und trat in die Oberrealschule Marktbreit/Main ein, an der ich im Juli 1951 meine Schulzeit durch die Reifeprüfung abschloß. Mit dem Wintersemester 1951/52 begann ich an der Universität Erlangen das Studium der Physik. Am 18. 2. 1955 legte ich die Vorprüfung ab. Während einiger Semesterferien arbeitete ich im Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke AG Erlangen. Am 2. 5. 1956 trat ich in das Institut für angewandte Physik der Universität Erlangen ein und bestand am 29. 11. 1957 die Diplom-Hauptprüfung für Physik. Seit 1. 4. 1958 war ich am gleichen Institut als wissenschaftliche Hilfskraft und seit dem 1. 10. 1959 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle beschäftigt. Während dieser Zeit fertigte ich meine Dissertation an und legte am 15. 11. 1961 die Doktorprüfung ab. Jetzt bin ich am gleichen Institut als wissenschaftlicher Assistent angestellt.

